

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/067272 A1

(51) 国際特許分類: H01B 1/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01609

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 22 日 (22.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-48696 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001) JP
特願2001-195034 2001 年 6 月 27 日 (27.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日石三菱株式会社 (NIPPON MITSUBISHI OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南昌樹 (MINAMI, Masaki) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県横浜市 中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内 Kanagawa (JP). 谷本 順一郎 (TANIMOTO, Junichiro) [JP/JP];

〒231-0815 神奈川県横浜市 中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内 Kanagawa (JP). 久保 貴哉 (KUBO, Takaya) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県横浜市 中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内 Kanagawa (JP). 錦谷 禎範 (NISHIKITANI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県横浜市 中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 森田 順之, 外 (MORITA, Nobuyuki et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋三丁目5番8号 渡瀬ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IONICALLY CONDUCTING SHEET

(54) 発明の名称: イオン伝導性シート

(57) Abstract: An ionically conducting sheet comprising (a) a matrix made of at least one polymer selected from among polyether polymers, polyvinylidene fluoride polymers, polyacrylonitrile polymers, and polyacrylate polymers and at least one ionically conducting substance selected from among (b) a supporting electrolyte and a solvent, (c) a salt meltable at ordinary temperature, and (d) a salt meltable at ordinary temperature and a solvent. Although attempts to apply a solid electrolyte such as polyelectrolyte between two sheets of electrodes were made in producing electrochemical devices such as primary or secondary batteries with the purpose of inhibiting liquid leaks, the attempts had a problem that the close adhesion between the electrodes and the solid electrolyte must be improved by some means. According to the present invention, the problem is solved by using a self-standing ionically conducting sheet described above, at least one surface of which is embossed.

[続葉有]

WO 02/067272 A1



(57) 要約:

本発明は、(a)ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物 1 種以上からなるマトリックス中に、(b)支持電解質および溶媒、(c)常温溶融塩、及び(d)常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも 1 種以上のイオン伝導性物質を含有してなる、イオン伝導性シートに関する。

一次電池、二次電池などの電気化学素子を作成する場合、液漏れを防止するために、2 枚の電極の間に高分子固体電解質等の固体電解質を使用することが提案されているが、電極と固体電解質との密着性について種々の工夫が必要である等の問題点があった。

本発明は、前記イオン伝導性シートとして、自立性を有し、かつ、少なくとも一方の面がエンボス加工されている、シートを用いることによって、前記問題点の解決を図った発明である。

明 細 書

イオン伝導性シート

〔技術分野〕

本発明は、イオン伝導性シートに関する。さらに詳しくは、本発明は、電極との密着性が改善されたイオン伝導性シートに関する。

〔背景技術〕

従来、一次電池、二次電池などの各種の電気化学素子を作製する場合、2枚の電極の間にイオン伝導層を形成するためにプロピレンカーボネートなどの有機溶剤を主成分としたいわゆる電解液を使用することが知られているが、使用時に素子の破損により液が飛散したり、また使用中に液漏れが発生する場合があるなどの問題点があった。

これらの欠点を改良するものとして、高分子固体電解質などの固体電解質が提案されている。しかしながら、固体電解質を用いた電気化学セルを製造する場合、電極との密着性について種々の工夫が必要であり、電気化学素子をより簡便に製造することが求められていた。

本発明はこのような実状に鑑み成されたものであり、その目的は、簡便な方法により電気化学素子を製造することが可能で、高いイオン伝導性を具備するイオン伝導性シート（フィルム状固体電解質）を提供することにある。

〔発明の開示〕

本発明者らは上記のような従来の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のイオン伝導性シートが上記課題を解決することを見出した。

すなわち、本発明は、(a) ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物1種以上からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および(d) 常温

溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とするイオン伝導性シートに関する。

前記本発明のイオン伝導性シートにおいては、前記高分子マトリックスがポリフッ化ビニリデン系高分子化合物であり、前記イオン伝導性物質が支持電解質およびリン酸エステル系化合物を含有する溶媒であることが好ましく、また前記溶媒中のリン酸エステル系化合物の含有量が全溶媒量に対して50～100質量%であることが好ましい。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のイオン伝導性シートは、(a) 特定の高分子化合物からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とする。

本発明のイオン伝導性シートにおいては、(b) 支持電解質と溶媒、(C) 常温溶融塩、(d) 常温溶融塩と溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質、あるいはさらに所望により添加する他の成分が、(a) 特定の高分子化合物からなる高分子マトリックス中に保持されることによって固体状態またはゲル状態が形成される。

まず、本発明において高分子マトリックスとして使用する高分子化合物について説明する。

本発明に用いるポリエーテル系高分子化合物としては、分子末端以外の主鎖部分がアルキレンオキシド構造からなる高分子化合物である。

ポリエーテル系高分子化合物は、エポキシド、オキセタンおよびテトラヒドロフラン等の化合物を開環重合することによって得ることができる。これらの化合物は、それぞれ置換基を有していても良い。具体的には、これらの化合物として

はポリエチレンオキシド、ポリトリメチレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン等が挙げることができる。また置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、あるいはこれらの基が置換基としてR O- (Rは、炭化水素基を表す。) で表される基を有するものを挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基などが挙げられる。

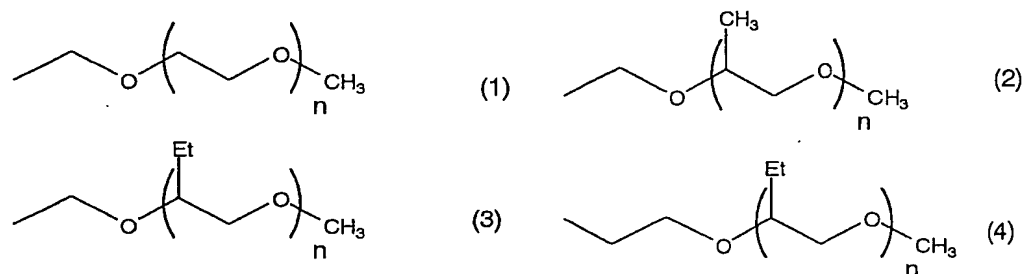
アルケニル基としては、例えば、炭素数2~10、好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げられる。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

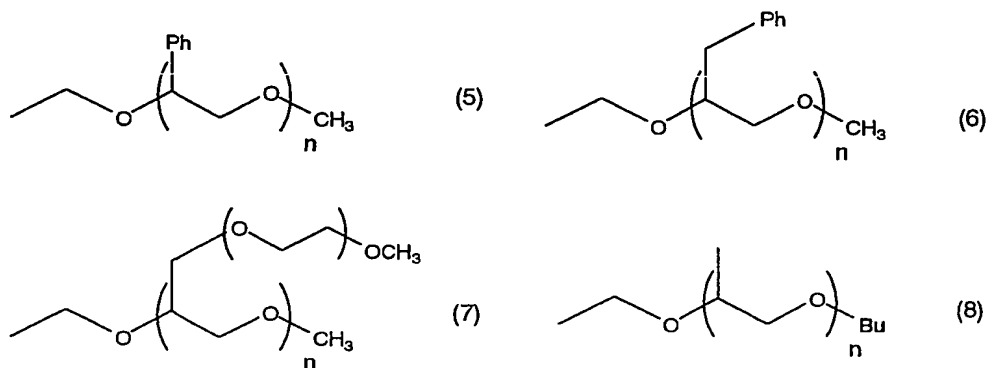
アリール基としては、例えば、炭素数6~30、好ましくは炭素数6~12のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、トリル基、p-エチルフェニル基、o-エチルフェニル基などが挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、炭素数7~30、好ましくは炭素数7~20のアラルキル基が挙げられる。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基が挙げられる。

また、上記の基にR O- (Rは炭化水素基を表し、好ましくは炭素数1~10のアルキル基を表す。) で表される置換基を有する基としては、例えば、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2-メトキシエトキシエチル基、p-メトキシフェニル基、p-ブトキシフェニル基、p-メトキシフェニルメチル基、p-メトキシスチリル基が挙げられる。

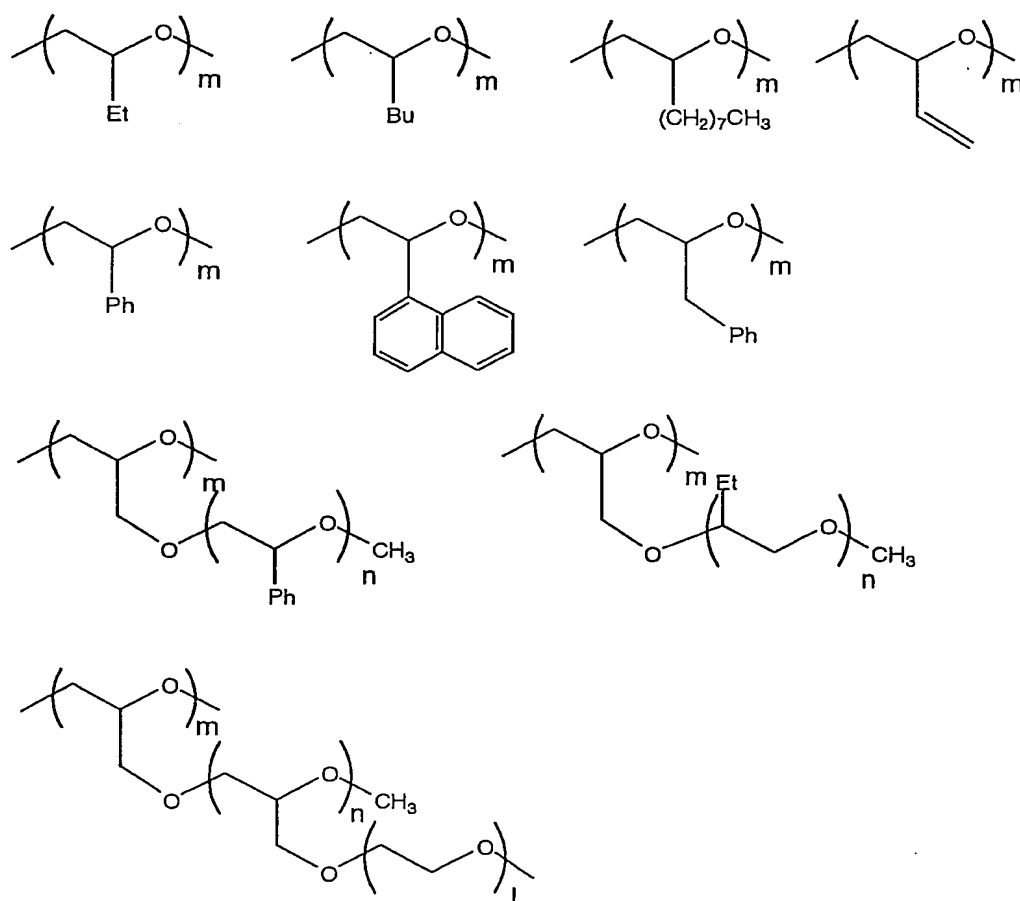
なお、上記R O-で表される置換基を有する基は、更に高分子量化されたものでも良く、例えば、下記式(1)~(8)で示される基が挙げられる。





上記式(1)～(8)において、 n は1以上、好ましくは1～1,000、さらに好ましくは1～200、特に好ましくは2～100の整数を表す。

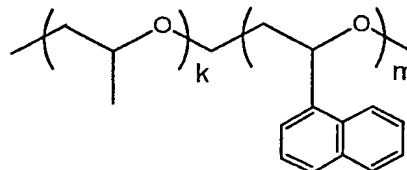
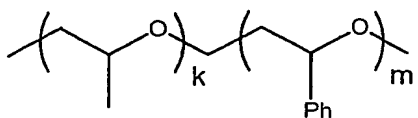
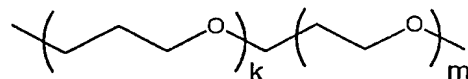
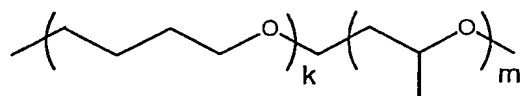
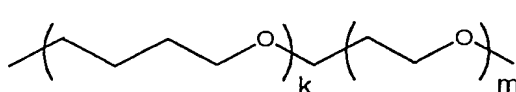
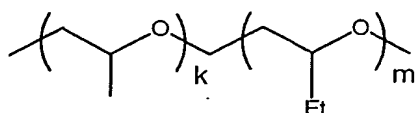
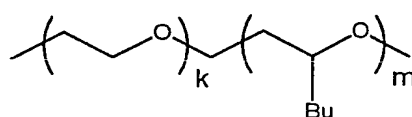
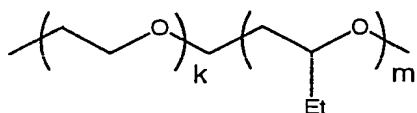
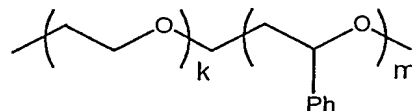
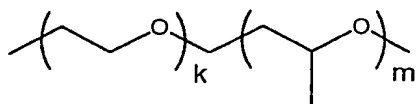
これらの置換基を有するポリエーテル系高分子化合物の具体例を以下に記載する。

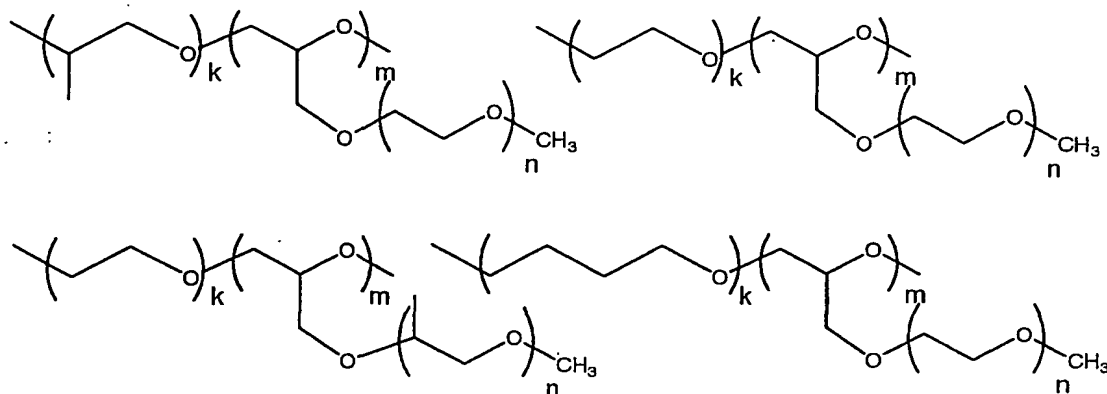


上記式において、 l および n は、それぞれ 1 以上、好ましくは 1～1,000、さらに好ましくは 1～200、特に好ましくは 3～100 の整数を表し、 m は 20～100,000、好ましくは 20～50,000、さらに好ましくは 50～20,000 の整数を表す。なお、本明細書においては、 E はエチル基、 Bu はブチル基、 Ph はフェニル基を示す。

ポリエーテル系高分子化合物は、上記の繰り返し単位を含む単独重合体に限らず、共重合体を使用しても良い。その場合ランダム共重合体あるいはブロック共重合体のどちらを使用してもよい。

共重合体からなるポリエーテル系高分子化合物の例を以下に記載する。共重合体の組成比はとくに限定されず、任意に選択することができる。





上記式において、 n は1以上、好ましくは1～1,000、さらに好ましくは1～200、特に好ましくは3～100の整数を表し、 k および m は、それぞれ20～100,000、好ましくは20～50,000、さらに好ましくは50～20,000の整数を表す。

上記式で表される共重合体の分子末端は、通常、水酸基、アルキル基、又はアリール基である。アルキル基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -オクチル基などが挙げられる。またアリール基としては、例えば、炭素数6～20のアリール基を挙げることができ、具体的には、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

上記重合体の分子量は特に制限されないが、室温で液状態でないことが必要であり、通常、分子量は、1,000以上、好ましくは5,000以上である。一方、分子量の上限は特に限定されないが、溶解性あるいは溶融性等の性質を示すことが好ましく、通常1,000万以下、好ましくは500万以下である。なお、ここで示す分子量は、クロマトグラフィー（サイズ排除クロマトグラフィー）による測定で求めた数平均分子量である。以下、本明細書においては、重合体の分子量については特に規定しない限り、数平均分子量を示す。

本発明に用いるポリフッ化ビニリデン系高分子化合物としては、特に限定されないが、フッ化ビニリデンの単独重合体、あるいはフッ化ビニリデンと他の重合

性モノマー、好適にはラジカル重合性モノマーとの共重合体が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合させる他の重合性モノマー（共重合性モノマー）としては、具体的には、ヘキサフロロプロピレン、テトラフロロエチレン、トリフロロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンなどを例示することができる。

これらの共重合性モノマーは、フッ化ビニリデン100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～80重量部の範囲で 사용할 ことができる。

共重合性モノマーとしては、好適にはヘキサフロロプロピレンが用いられ、特にフッ化ビニリデンにヘキサフロロプロピレンを1～25mol%共重合させたフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体が好ましい。また共重合比の異なる2種類以上のフッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン共重合体を混合して使用しても良い。

また、前記した共重合性モノマーを2種類以上用いてフッ化ビニリデンと共重合させることもできる。例えば、フッ化ビニリデン+ヘキサフロロプロピレン+テトラフロロエチレン、フッ化ビニリデン+テトラフロロエチレン+エチレン、フッ化ビニリデン+テトラフロロエチレン+プロピレンなどの組み合わせで共重合させて得られる共重合体を使用することもできる。

ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、下限として、通常5,000以上、好ましくは10,000以上、さらに好ましくは20,000以上であり、上限として、通常10,000,000以下、好ましくは2,000,000以下、さらに好ましくは1,000,000以下の範囲で使用する ことができる。

本発明に用いるポリアクリロニトリル系高分子としては、特に限定されないが、アクリロニトリルの単独重合体、あるいはアクリロニトリルと他の重合性モノマー、好適にはラジカル重合性モノマーとの共重合体が挙げられる。アクリロニトリルと共重合させる他の重合性モノマー（共重合性モノマー）としては、具体的には、プロピレン、塩化ビニリデン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチ

ルメタクリレート、スチレンなどを例示することができる。

これらの共重合性モノマーは、アクリロニトリル 100 重量部に対して、1～100 重量部、好ましくは 5～80 重量部の範囲で使用することができる。また、これらの共重合性モノマーを 2 種類以上添加しても良い。

ポリアクリロニトリル系高分子化合物の数平均分子量は、10,000～10,000,000、好ましくは 100,000～2,000,000、さらに好ましくは 100,000～1,000,000 の範囲で使用することができる。

本発明に用いるポリアクリレート系高分子としては、特に限定されないが、アクリレート類およびメタクリレート類が挙げられ、アクリレート類のモノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどアルキル基を有するもの、その他ベンジルアクリレート、フェニルアクリレートなどが挙げられる。さらに、エチレングリコールユニットを有するものでも良い。具体的には、メトキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテル アクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテル アクリレート、テトラエチレングリコールメチルエーテル アクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテル アクリレート、トリエチレングリコールプロピルエーテル アクリレート、トリエチレングリコールフェニルエーテル アクリレートなどが挙げられる。

メタクリレート類では、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレートなどのアルキル基を有するもの、その他ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどが挙げられる。さらに、エチレングリコールユニットを有するものでも良い。具体的には、メトキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテル メタクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテル メタクリレート、テトラエチレングリコールメチルエーテル メタクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテル メタクリレート、トリエチレングリコールプロピルエーテル メタクリレート、トリエチレングリコールフェニルエーテル メタクリレートなどが挙げられる。

これらのモノマーは単独重合あるいは 2 種類以上のモノマーを用いて、好適に

はラジカル重合により重合体を形成することができる。これらの共重合体組成は、任意に選択することができる。ポリアクリレート系高分子化合物の数平均分子量は、10,000～10,000,000、好ましくは100,000～2,000,000、さらに好ましくは100,000～1,000,000の範囲で使用する事ができる。

本発明においては、これらの高分子化合物を2種以上組み合わせて使用することも可能である。

次に、イオン伝導性物質について説明する。

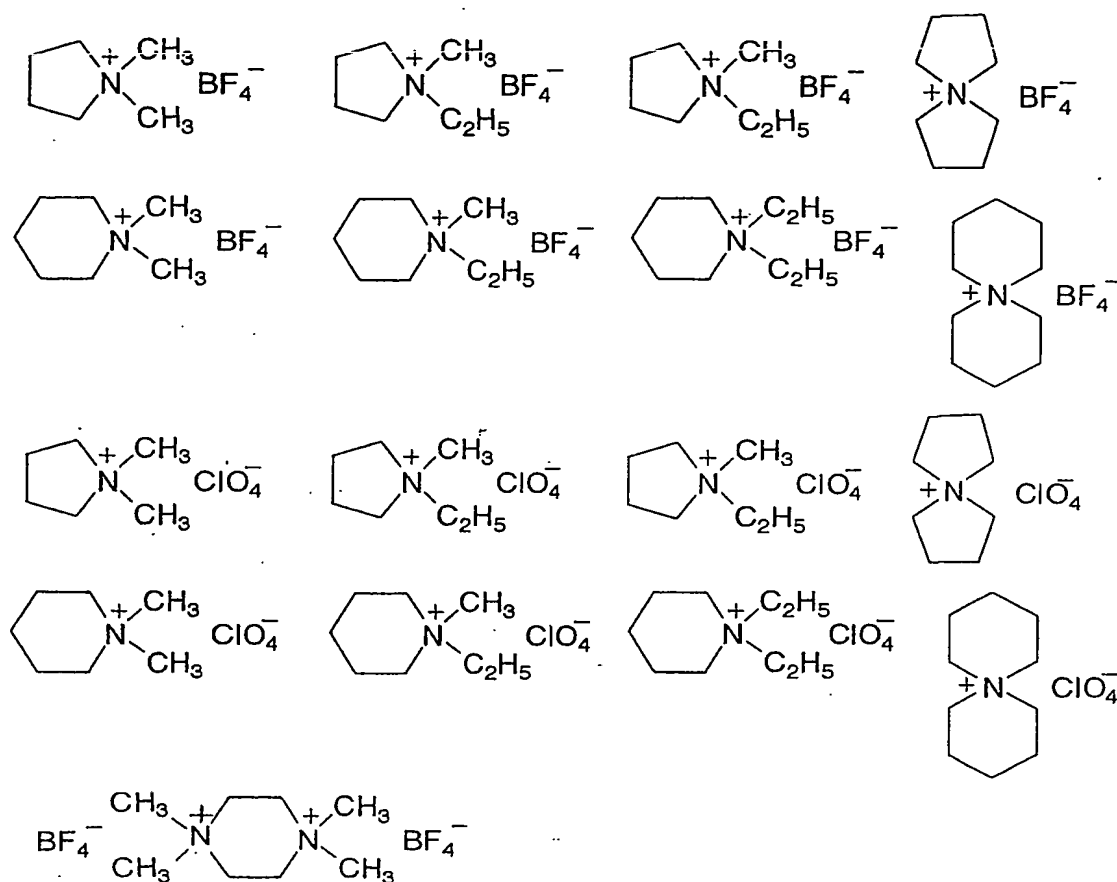
本発明のイオン伝導性物質としては、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および(d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも1種以上のイオン伝導性物質が用いられる。

本発明において用いられる支持電解質としては、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類が使用できる。

塩類としては、特に制限はなく、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩；4級アンモニウム塩；環状4級アンモニウム塩；4級ホスホニウム塩などが使用でき、特にLi塩が好ましい。

塩類の具体例としては、ハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するLi塩、Na塩、あるいはK塩が挙げられる。

またハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有する4級アンモニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_4$ 、さらには



等が挙げられる。

またハロゲンイオン、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 、および $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ から選ばれる対アニオンを有するホスホニウム塩、具体的には、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBF}_4$ 等が挙げられる。

また、これらの混合物も好適に用いることができる。

酸類も特に限定されず、無機酸、有機酸などが使用でき、具体的には硫酸、塩酸、リン酸類、スルホン酸類、カルボン酸類などが使用できる。

アルカリ類も特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リ

チウムなどがいずれも使用可能である。

支持電解質の使用量は任意であるが、一般的には、支持電解質は溶媒中にその上限値としては20M以下、好ましくは10M以下、さらに好ましくは5M以下の値にあり、下限値としては通常0.01M以上、好ましくは0.05M以上、さらに好ましくは0.1M以上存在していることが望ましい。

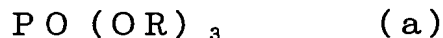
またイオン伝導性シート中に、上限値として20質量%以下、好ましくは10質量%以下、下限値としては、0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上含有することが好ましい。

次に、本発明において用いる溶媒について説明する。

本発明において、(b)成分および(d)成分における溶媒としては、一般に電気化学セルや電池に用いられる溶媒であればいずれも使用することができる。具体的には、水、無水酢酸、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、プロピオニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、リン酸エステル系化合物、及びポリエチレングリコール等が使用可能である。特に、リン酸エステル系化合物、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、ポリエチレングリコール等が好ましい。溶媒はその1種を単独で使用しても良いし、また2種以上を混合しても使用しても良い。

本発明において、リン酸エステル系化合物としては通常室温で液状を示すものが特に好ましい。

また、常温で固体のリン酸エステル系化合物であっても、下記の一般式（a）で表される化合物と混合して液状とすることにより使用することもできる。この場合、常温で固体のリン酸エステル系化合物と下記一般式（a）で表される化合物の配合割合には特に制限はないが、通常下記一般式（a）で表される化合物 100 質量部に対して固体のリン酸エステル系化合物が 100 質量部以下である。



式（a）中、Rは炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは2～8の炭化水素またはハロゲン置換の炭化水素基を示し、各々同一でも異なってもよい。これらの炭化水素基としてはアルキル基、アリール基等が挙げられ、特にアルキル基が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられ、ハロゲンとしてはフッ素が好ましく、ハロゲン置換の炭化水素基としては、特に、ハロゲン化されたアルキル基、好適にはフッ素化されたアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、キシリル基等が挙げられる。

本発明において用いられるリン酸エステル系化合物としては、具体的には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸エチルジメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリヘプチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリノニル、リン酸トリデシル、リン酸トリス（トリフッロロメチル）、リン酸トリス（ペンタフッロロエチル）、リン酸トリフェニルなどを挙げることができ、リン酸トリエチル、リン酸トリメチルが特に好ましい。また、これらを2種類以上使用することもできる。

本発明においては、特に高分子マトリックスとしてポリフッ化ビニリデン系高分子化合物を用い、イオン伝導性物質として前記支持電解質およびリン酸エステル系化合物を含有する溶媒を用いた場合には、高いイオン伝導性を具備すると共に、難燃性に優れるため、多くの用途に展開可能なイオン伝導性シートを得ることができる。

溶媒中のリン酸エステル系化合物の含有割合は、特に限定されるものではないが、全溶媒量に対して50質量%以上含有していることが好ましい。より好ましくは70質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。また10

0質量%、即ち、溶媒の全量をリン酸エステル系化合物としてもよい。

溶媒中のリン酸エステル系化合物の含有割合を増やすことにより固体電解質の難燃性や透明性を向上させることができる。リン酸エステル系化合物を含有することができる溶媒としては、前記したリン酸エステル系化合物以外の溶媒を用いることができる。

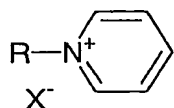
本発明において溶媒の使用量については特に制限はないが、通常、イオン伝導性シート中に20質量%以上、好ましくは30質量%以上であり、かつ98質量%以下、好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下の割合で含有させることができる。もちろん、溶媒の種類によっては50質量%以上の高含有率であってもよい。

本発明に用られる常温溶融塩について説明する。

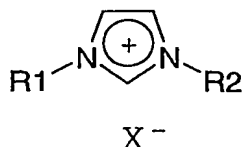
本発明において、(c)成分および(d)成分における常温溶融塩とは、溶媒成分が含まれないイオン対のみからなる常温において溶融している(即ち液状)のイオン対からなる塩であり、通常、融点が20℃以下であり、20℃を越える温度で液状であるイオン対からなる塩を示す。

常温溶融塩はその1種を単独で使うことができ、また2種以上を混合しても使用することもできる。

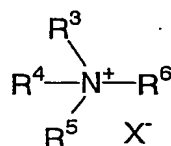
常温溶融塩の例としては、例えば、



(ここで、Rは炭素数炭2～20、好ましくは2～10のアルキル基を示す。X⁻はハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、および(C₂F₅SO₂)₃C⁻から選ばれる対アニオンを表す。)



(ここで、R¹およびR²は各々炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基またはエチル基)、または炭素数7～20、好ましくは7～13のアラルキル基(好ましくはベンジル基)を示しており、互いに同一でも異なっても良い。また、X⁻は対アニオンを示し、具体的にはハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、F(HF)₂₃⁻などを示す。)



(ここで、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々アルキル基(炭素数1以上、好ましくは炭素数1～6)、フェニル基などのアリール基(炭素数6～12)、またはメトキシメチル基などを示し、互いに同一でも異なってもよい。また、X⁻は対アニオンを示し、具体的にはハロゲンイオン、SCN⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₂F₅SO₂)₂N⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CH₃COO⁻、CH₃(C₆H₄)SO₃⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、F(HF)₂₃⁻など示す。)

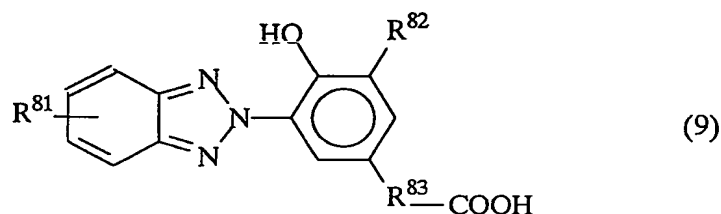
常温溶融塩の使用量は特に制限はないが、通常、イオン伝導シート中に0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、かつ70質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下の量で含有させることができる。

本発明のイオン伝導性シートには、更に他の成分を含有させることができる。

含有させることができる他の成分としては、紫外線吸収剤を挙げることができる。用いることができる紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物、ベンゾフェノン骨格を有する化合物等の有機紫外線吸収剤が代表的な物として挙げられる。

ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物としては、例えば、下記の一般式(9)

で表される化合物が好適に挙げられる。

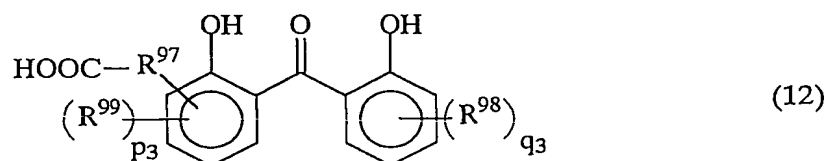
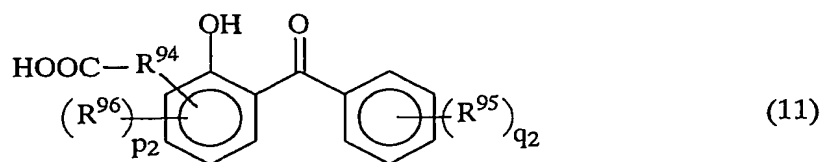
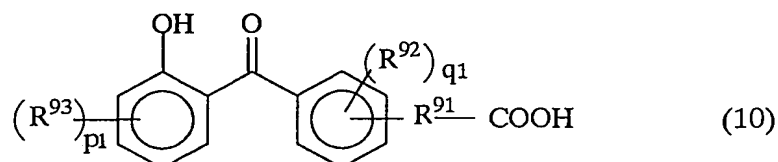


一般式(9)において、 R^{81} は、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。 R^{81} の置換位置は、ベンゾトリアゾール骨格の4位または5位であるが、ハロゲン原子およびアルキル基は通常4位に位置する。 R^{82} は、水素原子または炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。 R^{83} は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等を挙げることができ、またアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。

一般式(9)で示される化合物の具体例としては、3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタン酸、3-(5-メチル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1-メチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロ

ベンゾトリアゾール、3-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロパン酸オクチルエステル等が挙げられる。

ベンゾフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、下記の一般式(10)～(12)で示される化合物が好適に挙げられる。



上記一般式(10)～(12)において、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{98} 、及び R^{99} は、互いに同一もしくは異なる基であって、ヒドロキシル基、炭素数1～10、好ましくは1～6のアルキル基またはアルコキシ基を示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、及びシクロヘキシル基を挙げることができる。またアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、及びブトキシ基を挙げることができる。

R^{91} 、 R^{94} 、及び R^{97} は、炭素数1～10、好ましくは1～3のアルキレン基またはアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、及びプロピレン基を挙げることができる。アルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、及びプロピリデン基が挙げられる。

p_1 、 p_2 、 p_3 、 q_1 、 q_2 、及び q_3 は、それぞれ別個に0乃至3の整数

を表す。

上記一般式(10)～(12)で表されるベンゾフェノン骨格を有する化合物の好ましい例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-カルボン酸、4-(2-ヒドロキシベンゾイル)-3-ヒドロキシベンゼンプロパン酸、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。

もちろん、これらを二種以上組み合わせて使用することができる。

紫外線吸収剤の使用は任意であり、また使用する場合の使用量も特に制限されるものではないが、使用する場合はイオン伝導性シート中に0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上であり、20質量%以下、好ましくは10質量%以下の範囲の量で含有させることが望ましい。

次に本発明のイオン伝導性シートを製造する方法について説明する。

本発明のイオン伝導性シートは、前記のイオン伝導性物質、および所望により任意成分を高分子マトリックス成分中に配合することにより得られる混合物を、公知の方法によりシートに形成することにより容易に得ることが出来る。この場合の方法としては特に限定されず、押出し成型、キャスト法によるフィルム状態で得る方法などを挙げることができる。

押出し成型については常法により行うことができ、高分子マトリックスと電解液を混合し、過熱溶融した後、フィルム成型することが行われる。キャスト法については、高分子マトリックスと電解液を混合し、さらに適当な希釈剤にて粘度調整を行い、キャスト法に用いられる通常のコータにて塗布し、乾燥することで成膜することができる。コータとしては、ドクタコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、リバーシロールコータ、グラビアコータ、スプレイコ

一タ、カーテンコータを用いることができ、粘度および膜厚により使い分けることができる。

イオン伝導性シートは、イオン伝導度が、通常室温で $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上を示す。イオン伝導度は、複素インピーダンス法などの一般的な手法で求めることができる。

イオン伝導性シートの厚さは、用途により適宜選択され、後述するエンボス加工できる範囲で有れば、特に限定されないが、下限としては、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上であり、上限としては 3 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下である。

本発明のイオン伝導性シートは、その少なくとも一方の面、または両面にエンボス加工が施されていることを特徴とする。

本発明におけるエンボス加工とは、シート表面の凹凸加工を表し、フィルム表面全体に、ランダムであるが、均一に処理する方法である。

イオン伝導性シートへのエンボス形状は特に限定されないが、シート表面のエンボス処理による凹凸の振幅は $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらには、 $50 \mu\text{m}$ 以下であり、もっとも好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。

イオン伝導性シートのエンボス加工方法は特に限定されなく、種々の方法を用いることができる。具体的には、処理は任意の表面形状を有するエンボスロールによる加熱転写による方法などがある。また、エンボスのシート面上での形状は、特に限定されないが、梨地、木目、サンドブラスト処理をしたすりガラスに類似した表面形状などが挙げられるが、特に梨地やサンドブラスト表面形状が好ましい。

エンボス加工はシートの片面でも両面でもよい。

なお、エンボス形状は D E K T A C K 3 0 3 0 にて押付け圧を 3 mg として触針を掃引し、測定を行った。触針圧による形状の変形が懸念される場合は、光学的な手法を用いた非接触な条件での測定をおこなってエンボス形状を評価することもできる。

また、本発明のイオン伝導性シートは自立性を有するものである。すなわち、

本発明のイオン伝導性シートは、 25°C におけるその引張弾性率が $5 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 以上、好ましくは $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 以上、最も好ましくは $5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 以上である特性を有する。なお、この際の引張弾性率の測定は、通常用いられる引張り試験機で、 $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の短冊状サンプルによって行った。

[産業上の利用可能性]

本発明のイオン伝導性シートは、全固体型の各種二次電池、湿式太陽電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサ、エレクトロクロミック素子などの電気化学素子の電解質と使用でき、特に固体電解質と電極との密着性が改善されているとともに、高いイオン伝導性、機械強度、経時安定性を有することから、より高性能な電気化学素子を簡便に製造することが可能で、例えば、薄膜型二次電池、高エネルギー電池などの電解質として好適に用いることができる。また、本発明のイオン伝導性シートは電気化学素子に使用した場合でも、液漏れなどのトラブルの発生が無いなどの特徴を有するものである。

[発明を実施するための最良の形態]

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらになんら制限されるものではない。

(実施例 1)

ポリエチレンオキシド（数平均分子量 100 万）4 g 及びプロピレンカーボネート 2 g を混合し、これに 1 mol/L のリチウム塩を 200 mg 添加し、アセトニトリルにて希釈し、加熱し均一溶液を得た。このフィルムをポリテトラフロロエチレン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸 $5 \mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはポリテトラフロロエチレンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

電極との密着性を評価するため、一対の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良い密着性が確認された。

このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

（実施例2）

エチレンオキシドとポリエチレンオキシドを分岐鎖に有するプロピレンオキシドとの共重合体（ダイソー（株）製、製品名P（EO/EM）、数平均分子量200万）4g及びプロピレンカーボネート1gを混合し、これに1mol/Lのリチウム塩を200mg添加し、アセトニトリルにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをポリテトラフルオロエチレン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、100 μm 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸5 μm のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはポリテトラフルオロエチレンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

電極との密着性を評価するため、一対の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良い密着性が確認された。

このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

（実施例3）

ポリフッ化ビニリデン2gと1mol/Lの LiClO_4 のプロピレンカーボネート溶液を5g添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをポリテトラフルオロエチレン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥

をし、 $100\mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸 $5\mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはポリテトラフルオロエチレンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

電極との密着性を評価するため、一对の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良い密着性が確認された。

このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

（実施例4）

ポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製KYNAR2751）2gに 1mol/L の LiBF_4 のプロピレンカーボネート溶液を5g添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをポリテトラフルオロエチレン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100\mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。このシートを加熱したエンボスロールを通過させることで、シートの両面に平均凹凸 $5\mu\text{m}$ のエンボス処理を行った。また、このイオン伝導性シートはポリテトラフルオロエチレンシートから容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

電極との密着性を評価するため、一对の透明導電基板（ITO層電極付ガラス）にこのシートを挟み、圧着したところ、ITO電極層とイオン電導層物質層との間に気泡などが存在せず、電極とイオン伝導性シートの良い密着性が確認された。

このITOを電極として、複素インピーダンス法にてイオン伝導度を測定し、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

(比較例 1)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g に 1 mol/L の LiBF_4 のプロピレンカーボネート溶液を 5 g 添加し、アセトンにて希釈し加熱し均一溶液を得た。このフィルムをポリテトラフロロエチレン基板上ドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をし、 $100 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。

このシートを 2 枚の ITO 基板に挟み、圧着したが、2 枚の ITO 間に気泡などの欠陥がないフィルムを得ることはできなかった。

(実施例 5)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g と LiBF_4 0.3 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 50 質量％蒸発させ、 $40 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 6)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2801）2 g と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 0.5 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 50 質量％蒸発させ、 $40 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られ

たイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 7)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751 と 2801 の混合物、混合比 1 : 1）2 g と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 0.5 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 50 質量% 蒸発させ、 $40 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 8)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g と LiSO_3CF_3 0.3 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 50 質量% 蒸発させ、 $40 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオ

ン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は 3×10^6 N/m² であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 1×10^{-4} S/cm の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 9)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g と LiSO_3CF_3 0.3 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 70 質量% 蒸発させ、30 μm 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は 5×10^6 N/m² であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 8×10^{-5} S/cm の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 10)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 0.5 g をリン酸トリエチル 8 g に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。溶液中のリン酸トリエチルを 40 質量% 蒸発させ、60 μm 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性

シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

(実施例 11)

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフロロプロピレン）（商品名：アトフィナ・ジャパン製 KYNAR 2751）2 g と LiBF_4 0.3 g をリン酸トリエチル 8 g とプロピレンカーボネート 3 g の混合溶液に加熱溶解し、均一な溶液を得、室温に冷却した後ガラス基板上にドクターブレード法で塗布し、加熱乾燥をした。混合溶媒の 50 質量％を蒸発させ、 $40 \mu\text{m}$ 厚の均一なイオン伝導性シートを得た。得られたイオン伝導性シートは良好な透明性を有することが判った。このイオン伝導性シートはガラス基板から容易に剥離し、取り扱うことができ、引張弾性率は $3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ であり、自立性があることが確認された。

このイオン伝導性シートを、複素インピーダンス法にてイオン伝導度測定したところ、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の良好な数値を得た。

また、このイオン伝導性シートにライターの炎を 5 秒間近づけても着火することとはなかった。

請求の範囲

1. (a) ポリエーテル系高分子化合物、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物、およびポリアクリレート系高分子化合物から選ばれる高分子化合物 1 種以上からなる高分子マトリックス中に、(b) 支持電解質および溶媒、(c) 常温溶融塩、および (d) 常温溶融塩および溶媒から選ばれる少なくとも 1 種以上のイオン伝導性物質を含有してなるイオン伝導性シートであり、当該シートが自立性を有し、かつ当該シートの少なくとも一方の面がエンボス加工されていることを特徴とするイオン伝導性シート。

2. 前記高分子マトリックスがポリフッ化ビニリデン系高分子化合物であり、前記イオン伝導性物質が支持電解質およびリン酸エステル系化合物を含有する溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン伝導性シート。

3. 溶媒中のリン酸エステル系化合物の含有量が全溶媒量に対して 50～100 質量%であることを特徴とする請求項 2 に記載のイオン伝導性シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40, C08K5/49, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-21927 A (BASF AG.), 26 January, 2001 (26.01.01), Par. Nos. [0001], [0006] to [0045] & US 6361709 A & EP 1056097 A2	1 1-3
Y	JP 11-306858 A (TDK Kabushiki Kaisha), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	1
Y	JP 11-120992 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023] (Family: none)	2-3
A	JP 6-79150 A (NOK Corp.), 22 March, 1994 (22.03.94), (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"1" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 May, 2002 (21.05.02)

Date of mailing of the international search report
04 June 2002 (04.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/01609

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01B1/06			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40, C08K5/49, C08J5/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2001-21927 A (ピーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2001.01.26, 【0001】 及び 【0006】 ~ 【0045】 & US 6361709 A & EP 1056097 A2	1 1 ~ 3	
Y	JP 11-306858 A (ティーディーケイ株式会社) 1999.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1	
Y	JP 11-120992 A (株式会社リコー) 1999.04.30, 特許請求の範囲及び 【0021】 ~ 【0023】 (ファミリーなし)	2 ~ 3	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 21.05.02		国際調査報告の発送日 04.06.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-79150 A(エヌオーケー株式会社)1994.03.22 (ファミリーなし)	1 ~ 3